

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059309

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C09D 5/20
C09D133/06

(21)Application number : 03-219476

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.1991

(72)Inventor : SAITO KOICHI

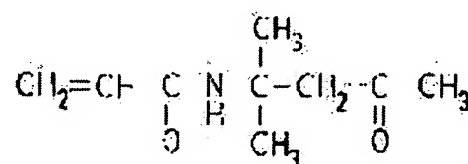
MINO YASUTAKE

SHIMODA EIJI

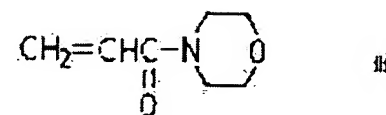
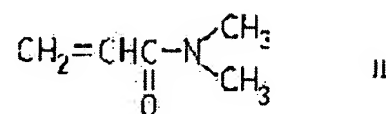
(54) FILM-FORMING MATERIAL FOR PROTECTING COATING SOLUBLE IN ALKALINE WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a film-forming material for a protective coating soluble in alkaline water, composed of a copolymer containing specific structural units, exhibiting excellent dryability in coating, having high coating film strength to enable the protection of a material from dust and acid rain and removable with alkaline water.



CONSTITUTION: The objective film-forming material for a protective coating soluble in alkaline water is composed of a copolymer having a number-average molecular weight of 7,000-25,000 and produced by copolymerizing (A) preferably 65-93wt.% of an α,β -unsaturated monoethylenic monomer (preferably n-butyl acrylate or methyl methacrylate), (B) preferably 7-20wt.% of an α,β -unsaturated monoethylenic unsaturated carboxylic acid monomer [preferably (meth)acrylic acid] and preferably 0.2-15wt.% of an amphiphatic monomer such as diacetone acrylamide of formula I, N,N-dimethylacrylamide of formula II and acryloyl morpholine of formula III. The film-forming material is neutralized to pH of ≥ 6 with ammonia, triethylamine, etc., before use.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

Searching PAJ

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-59309

(43) 公開日 平成5年(1993)3月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/20	P Q T	7211-4 J		
133/06	P F Y	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-219476	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月30日	(72) 発明者	斉藤 宏一 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	三野 保武 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	下田 英二 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 市川 恒彦 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体

(57) 【要約】

【構成】 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーと、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーと、両親媒性モノマーとの構造単位を含み、分子量が7000~25000の共重合体からなるアルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体。

【効果】 この塗膜形成体によれば、塗布時の乾燥性と、粉塵や酸性雨等から製品を良好に保護し得る塗膜強度と、アルカリ水による除去性とを同時に具備したアルカリ水溶性保護塗料が実現できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 、 β -モノエチレン性モノマーと、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーと、両親媒性モノマーとの構造単位を含み、

数平均分子量が7000~25000の共重合体からなる、アルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗膜形成体、特に、アルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車や各種機械類等の製品又は部品等に対し、輸送時や野外放置の際に塗膜が劣化したり傷付いたりしたりするのを防止するため、アルカリ水溶性の保護塗料を一時的に塗装する手法が採用されている。この種の保護方法が実施された製品や部品は、販売又は使用する際に、アルカリ水を用いて保護塗膜が除去される。

【0003】特開昭62-253673号には、一般的なアルカリ水溶性保護塗料組成物が示されている。この保護塗料は、メタクリル酸アルキルエステルと、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸と、 α 、 β -モノエチレン性単量体とを所定の割合で含む単量体混合物を乳化重合することにより得られた水性分散体を塗膜形成体として含んでいる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】理想的なアルカリ水溶性保護塗料は、塗布時の乾燥性と、鉄や砂等の粉塵の付着や酸性雨から製品を保護し得る塗膜強度と、アルカリ水による除去性とを兼備したものである。ところが、前記従来のアルカリ水溶性保護塗料では、これらの特性を同時に実現するのは困難である。例えば、良好な乾燥性を実現するためには、酸価が小さい塗膜形成体を用いる必要があるが、この場合はアルカリ水による除去性が低下してしまう。また、塗膜強度を高めるためには、ガラス転移点が高い塗膜形成体を用いる必要があるが、この場合もアルカリ水による除去性が低下してしまう。逆に、酸価が大きいかつガラス転移点が高い塗膜形成体を用いると、アルカリ水による除去性は向上するが、乾燥性と塗膜強度が低下してしまう。

【0005】本発明の目的は、塗布時の乾燥性と、粉塵の付着や酸性雨から製品を良好に保護し得る塗膜強度と、アルカリ水による除去性とを同時に具備したアルカリ水溶性保護塗料を実現するための塗膜形成体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体は、 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーと、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーと、両親媒性モノマーとの構造単位を含み、

2

数平均分子量が7000~25000の共重合体からなるものである。

【0007】*****

本発明のアルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体は、 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーと、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーと、両親媒性モノマーとからなる共重合体である。

 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマー

本発明で用いられる α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、複素環式ビニル化合物、ビニルエステル化合物、ハロゲン化ビニル化合物、 α -オレフィン化合物、その他極性基を有する単量体が例示できる。

【0008】ここで、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-プロピル、アクリル酸1-プロピル、メタクリル酸1-プロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリル酸1-ブチル、メタクリル酸1-ブチル、アクリル酸t-ブチル、メタクリル酸t-ブチル等の炭素数が1~4のアルキル基のアクリル酸アルキルエステル又はメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル等の炭素数が5以上のアルキル基のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルが例示できる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン等が例示できる。複素環式ビニル化合物としては、ビニルピロリドンが例示できる。ビニルエステル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニルが例示できる。ハロゲン化ビニル化合物としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンが例示できる。 α -オレフィン化合物としては、エチレン、プロピレン、ブチレン等が例示できる。その他の極性基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル等が例示できる。

【0009】上述の α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーは、それぞれ単独で用いられても良いし、2種以上併用されても良い。なお、本発明では、これらの α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーのうち、特にアクリル酸n-ブチル及びメタクリル酸メチルを用いるのが好ましい。

 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマー

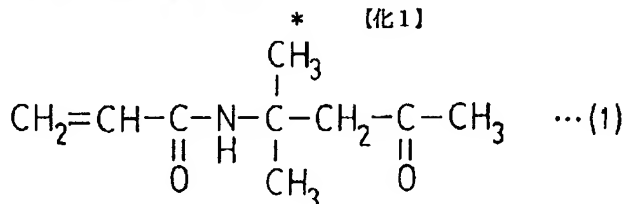
本発明で用いられる α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の一塩基酸、イタコン酸、フマル酸、マ

3

レイン酸等の二塩基酸が例示できる。これらの α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーは、それぞれ単独で用いられても良いし、2種以上併用されても良い。

【0010】なお、前記例示のうち、本発明において特に好ましいのは、アクリル酸又はメタクリル酸である。

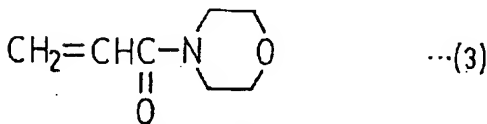
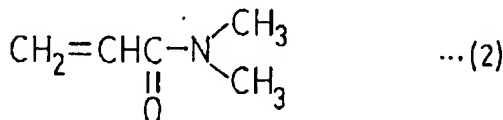
両親媒性モノマー



【0012】両親媒性モノマーとしては、その他に次の一般式(2)及び(3)でそれぞれ示されるN、N-ジメチルアクリルアミド及びアクリロイルモルホリンが例示できる。これらの両親媒性モノマーは、それぞれ単独で用いられても良いし、2種以上併用されてもよい。

【0013】

【化2】



【0014】本発明の塗膜形成体は、上述の両親媒性モノマーを構造単位として含むため、乾燥性、塗膜強度及びアルカリ水による除去性がいずれも良好である。本発明の塗膜形成体が、両親媒性モノマーを含むことにより上述の効果を発揮する機構は明確ではないが、両親媒性モノマーは適度な親水性と、高い水蒸気透過性とを有し、さらに α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマー及び α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーのいずれとも良好に溶解するため均一な共重合物を与えるためと思われる。

共重合体

本発明の塗膜形成体は、 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーが65~93重量% (より好ましくは73~88重量%)、 α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーが7~20重量% (より好ましくは10~18重量%)、両親媒性モノマーが0.2~15重量% (より好ましくは1~10重量%) 含まれるモノマー混合物を共重合したものが好ましい。 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーが93重量%を超えかつ α 、 β -モノエ

4

*本発明で用いられる両親媒性モノマーは、親水性媒体にも疎水性媒体にも良好な溶解性を有するモノマーである。両親媒性モノマーとしては、例えば次の一般式(1)で示されるジアセトンアクリルアミドが挙げられる。

【0011】

【化1】

チレン性不飽和カルボン酸モノマーが7重量%未満の場合は、アルカリ水による除去性が良好な塗膜が得にくい。逆に、 α 、 β -不飽和モノエチレン性モノマーが65重量%未満でありかつ α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーが20重量%を超える場合は、塗膜の親水性が高くなり過ぎ、耐水性の良好な塗膜が得にくい。両親媒性モノマーが15重量%を超える場合は、乾燥性が良好な塗膜が得にくく、また塗膜の耐酸性雨性が低下する。逆に0.2重量%未満の場合は両親媒性モノマーを共重合させたことによる効果が得られない。

【0015】また、本発明の塗膜形成体は、数平均分子量が7000~25000の共重合体である。分子量が7000未満の場合は、必要な塗膜強度が得られにくい。逆に、分子量が25000を超える場合は、塗膜の除去性が低下する。なお、本発明でいう分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した値である。

製造方法

本発明の塗膜形成体は、上述の各モノマー成分を上述の割合で混合し、これから乳化重合や溶液重合等の通常の重合方法により製造できる。

【0016】乳化重合により製造する場合は、乳化剤として一般のアニオン性乳化剤が用いられる。また、重合開始剤としては、過硫酸塩等の水溶性過酸化化物やアゾアミド系化合物等の水溶性アゾ化合物が用いられる。一方、溶液重合による場合は、重合開始剤としてパーオキシカルボン酸アルキル等の油溶性過酸化化物やアゾビスイソブチロニトリル等の油溶性アゾ化合物が用いられる。

使用方法

本発明の塗膜形成体は、必要な溶剤及び添加剤と混合するとアルカリ水溶性保護塗料となる。

【0017】本発明の塗膜形成体は、使用に際して中和され、pHが6以上に設定される。pHの調整では、例えばアンモニアやトリエチルアミン等の揮発性水溶性アミンが用いられる。ここでは、共重合体中のカルボキシル基が水溶性アミンにより中和され、pHが調整される。アルカリ水溶性保護塗料を作成するための溶剤は、

乳化重合法により共重合体を製造した場合は塗膜形成体がラテックスとして得られるため、必ずしも必要ではない。但し、塗膜の乾燥性を向上させたり、添加剤の溶解性を高めるために、ラテックスに対して1~50重量%使用するのが好ましい。溶剤は、アルカリ水溶性保護塗料による保護が施される被保護物の塗膜等との関係を考慮して、種々の溶剤が適宜選択されて用いられ得る。なお、溶剤として好ましいのは、イソプロピルアルコール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、ブチルセロソルブ等のアルコールやグリコールエーテル、メチルセロソルブアセテート等のエステル類、メチルイソブチルケトン等のケトン類、キシレン等の芳香族炭化水素である。

【0018】溶液重合法により上述の共重合体を製造した場合には、媒体として溶剤が必要である。溶剤としては、乳化重合法による場合と同様の溶剤が用いられる。添加剤としては、例えば界面活性剤、紫外線吸収剤、腐食防止剤、酸化防止剤、消泡剤等が例示できる。特に、界面活性剤及び紫外線吸収剤を添加するのが好ましい。界面活性剤を添加すると、塗料の濡れ性が向上するため、作業性が向上し、また均一な塗膜が形成し易い。界面活性剤としては、塗料用の一般的なものが用いられるが、特に、有機フッ素系化合物の界面活性剤を用いるのが好ましい。一方、紫外線吸収剤は、太陽光線に含まれる紫外線を吸収するため、保護塗膜の劣化を防止して保護塗膜の除去性が低下するのを防止できる。紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系等の一般的なものが用いられる。

【0019】本発明の塗膜形成体を含むアルカリ水溶性保護塗料は、例えば自動車や各種機器類の塗装を保護するために、これらの製品に塗布される。この保護塗料は、塗膜形成体が両親媒性モノマーを構造単位として含んでいるため、乾燥性が良好であり、作業性が良好である。また、この保護塗料による塗膜は、粉塵の付着や酸性雨に対しても充分に製品を保護し得る塗膜強度を有する。さらに、この塗膜は、製品の販売時や使用時に、アルカリ水により容易に除去できる。なお、アルカリ水としては、例えば1%のモノエタノールアミン水溶液が用いられる。

【0020】

【実施例】

実施例1, 2, 4, 6, 比較例1~3, 5

攪拌器、2つの滴下漏斗、温度計、窒素導入管及び還流冷却器を備えたフラスコを用意し、そのフラスコ中に純水134.8部とアニオン性乳化剤としてのエレミノールMON-2（商品名、三洋化成工業（株）製）0.4部とを仕込んだ。滴下漏斗には、純水40部と過硫酸アンモニウム0.3部とからなる重合開始剤水溶液と、表1及び表2に示す組成のモノマー組成物とラウリルメル

カプタン1部と純水80部と0.6部のエレミノールMON-2とからなるディスパーによるブレ乳化物とを別々に仕込んだ。

【0021】フラスコ内の空気を窒素導入管からの窒素ガスにより置換してフラスコ内を80℃に加熱し、重合開始剤水溶液を140分間、ブレ乳化物を120分間かけて各滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、フラスコ内を80℃でさらに1時間保ち、乳化重合反応を完了させた。フラスコ中の乳化重合体を希アンモニア水を用いて中和しながら冷却し、濃度が20%の樹脂水溶液を得た。この樹脂水溶液では、樹脂の分子量、pH、酸価（理論値）及びガラス転移温度（理論値）は表1及び表2の通りであった。

【0022】次に、得られた樹脂水溶液にブチルセロソルブ48部と、紫外線吸収剤3部と、フッ素系界面活性剤0.5部とを添加し、さらにフォードカップNo. 4で20秒になるよう純水を用いて粘度調整を行なって塗料組成物を得た。

実施例3, 5, 比較例4, 6

攪拌機、2つの滴下漏斗、温度計、窒素導入管及び環流冷却器を備えたフラスコを用意し、そのフラスコ内にブチルセロソルブ36部を仕込んだ。滴下漏斗には、ブチルセロソルブ8部とtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部とからなる重合開始剤溶液と、表1及び表2に示す組成のモノマー組成物とを別々に仕込んだ。

【0023】フラスコ内の空気を窒素導入管からの空気により置換した後、フラスコ内を115℃に加熱し、各滴下漏斗から重合開始剤溶液とモノマー組成物とをそれぞれ180分かけて滴下した。フラスコ内を115℃に30分間保った後、ブチルセロソルブ4部とtert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート0.3部とからなる溶液を30分かけてさらに滴下した。そして、フラスコ内の温度をさらに90分間115℃に保って重合反応を完了した。

【0024】重合完了後、フラスコ内を80℃まで冷却し、これに紫外線吸収剤3部及びフッ素系界面活性剤0.5部を添加した。さらに、希アンモニア水を加えて中和しながら室温まで冷却し、濃度が20%の樹脂水溶液を得た。この樹脂水溶液では、樹脂の分子量、pH、酸価（理論値）及びガラス転移温度（理論値）は、表1及び表2の通りであった。

【0025】得られた樹脂水溶液に純水を加えて粘度がフォードカップNo. 4で20秒となるよう粘度調整を行い、塗料組成物を得た。

評価

各実施例及び各比較例で得られた塗料組成物について、乾燥性、耐酸性雨性、耐鉄粉展着性、アルカリ水除去性を試験した。試験は、テスト板を作成して次のように行った。

(テスト板の作成) 冷延鋼板をりん酸亜鉛(サーフダインSD2500)で処理し、それにパワートップU-53による電着塗装と、オルガTO-4820による中塗り塗装と、オルガTO-640ブラックによる上塗り塗装とを施し、テスト板を作成した。このテスト板に、乾燥膜厚が $10 \pm 3 \mu\text{m}$ になるよう各実施例及び各比較例で得られた塗料組成物をスプレー塗装した。

【0026】なお、上述の処理剤及び塗料は、いずれも日本ペイント(株)製である。

(乾燥性) スプレー塗装後、テスト板を60℃の無風条件下で乾燥した。そして、テスト板に純水を2mlスポットし、風乾後の保護塗膜に膨れ、皺、割れ等の変化が生じなくなるのに必要な乾燥時間を調べた。評価の基準は次の通りである。

【0027】◎: 20分以内。

○: 30分以内。

△: 40分以内。

×: 40分以上。

(耐酸性雨性) スプレー塗装後、テスト板を60℃、風速1mの条件で10分間乾燥し、pH2の硫酸を0.1mlスポットした。そして、テスト板を80℃に加熱して乾燥した後、1%モノエタノールアミン水溶液を用いて保護塗膜を除去し、テスト板の状態を観察した。評価の基準は次の通りである。

【0028】◎: 変化なし。

○: スポットの回りに若干の汚染。

△: スポット跡が明確に残る。

×: スポット部分の全面にスポット跡が明確に残る。

(耐鉄粉展着性) スプレー塗装後耐酸性雨性試験の場合と同様に乾燥したテスト板の全面に、200メッシュの鉄粉をふりかけた。そして、テスト板を水平に保持したまま80℃で1時間静置し、刷毛を用いて鉄粉を払い落とした。そのテスト板を48時間ソルトスプレーにかけた後、保護塗膜を1%モノエタノールアミン水溶液を用いて除去し、錆の展着程度を測定した。評価の基準は次の通りである。

【0029】◎: 錆の発生が認められない。

○: 展着面積が1%以下。

△: 展着面積が10%以下。

×: 展着面積が10%以上。

(アルカリ水除去性) スプレー塗装後耐酸性雨試験の場合と同様に乾燥したテスト板を、夏期の沖縄において3か月間暴露した。そして、テスト板に1%のモノエタノールアミン水溶液を吹きつけた後、流水で洗い流したときの保護塗膜の残存量を測定した。評価の基準は次の通りである。

【0030】◎: 残存しない。

○: 僅かに点状に残存するが、再度モノエタノールアミン水溶液をかけると溶解する。

△: 保護塗膜がスポット状に残存し、再度モノエタノールアミン水溶液をかけても溶解しない。

【0031】×: ほとんど溶解せずに残存する。

【0032】

【表1】

表1

実施例		1	2	3	4	5	6
モノマー組成 %	メタクリル酸メチル	45.7	42.8	48.8	40.1	45.1	43.5
	アクリル酸nブチル	36.4	37.0	32.0	34.6	31.3	34.8
	メタクリル酸	16.9	15.4	—	15.3	—	16.9
	アクリル酸	—	—	12.2	—	11.8	—
	ジセトナクリルアミド	1.0	5.0	5.0	10.0	12.0	5.0
	アクリルアミド	—	—	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	2.0	—	—	—
重合方法		乳化重合	乳化重合	溶液重合	乳化重合	溶液重合	乳化重合
樹脂特性	数平均分子量 ($\times 10^3$)	12	12	12	12	12	12
	pH	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	酸価 (計算値)	110	100	95	100	90	110
	ガラス転移温度 $^{\circ}\text{C}$	33	30	30	33	30	35
塗料性能	乾燥性	○	◎	◎	◎	◎	○
	耐酸性雨性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐鉄粉展着性	◎	○	○	◎	○	◎
	アルカリ水除去性	◎	◎	◎	○	○	◎

*: 重量%

[0033]

[表2]

表2

比較例		1	2	3	4	5	6
モノマー組成%	メタクリル酸メチル	46.8	31.7	41.0	40.6	53.5	40.6
	アクリル酸nブチル	37.9	32.9	38.6	34.1	31.9	28.7
	メタクリル酸	15.3	15.4	15.4	15.3	4.6	—
	アクリル酸	—	—	—	—	—	25.7
	ジメチルアクリルアミド	—	20.0	—	—	10.0	5.0
	アクリルアミド	—	—	5.0	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	—	—	—	10.0	—	—
重合方法		乳化重合	乳化重合	乳化重合	溶液重合	乳化重合	溶液重合
樹脂	数平均分子量($\times 10^3$)	12	12	12	12	12	12
	pH	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
特性	酸価(計算値)	100	100	100	100	30	200
	ガラス転移温度 $^{\circ}\text{C}$	30	33	30	33	33	35
塗料性能	乾燥性	○	△	△	△	◎	×
	耐酸性雨性	○	△	△	△	○	○
	耐鉄粉展着性	△	○	○	○	○	○
	アルカリ水除去性	○	○	×	○	×	◎塗膜肌荒れ

*: 重量%

【0034】

【発明の効果】本発明のアルカリ水溶性保護塗料用塗膜形成体は、上述の構造単位を含む共重合体から構成されている。このため、本発明によれば、塗布時の乾燥性 30

と、粉塵の付着や酸性雨から製品を良好に保護し得る塗膜強度と、アルカリ水による除去性とを同時に具備したアルカリ水溶性保護塗料が実現できる。